

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

Requested Patent: JP54142141A

Title:

COATING SOLUTIONS OF TRIVALENT CHROMIUM FOR COATING ZINC SURFACES ;

Abstracted Patent: US4171231 ;

Publication Date: 1979-10-16 ;

Inventor(s):

BISHOP CRAIG V (US); FOLEY THOMAS J (US); FRANK JAMES M (US) ;

Applicant(s): HULL R O ;

Application Number: US19780899543 19780427 ;

Priority Number(s): US19780899543 19780427 ;

IPC Classification: C23F7/26 ;

Equivalents: DE2900099, FR2424333, GB1577495

**ABSTRACT:**

Aqueous acidic coating solutions are described for treating zinc or zinc alloy surfaces comprising trivalent chromium as substantially the only chromium ion present, fluoride ion, an acid other than nitric acid, and an oxidizing agent. The coating solutions containing trivalent chromium as substantially the only chromium ion present preferably are prepared by reducing an aqueous solution of hexavalent chromium with sufficient reducing agent to reduce all of the hexavalent chromium to trivalent chromium. Chromate coatings on zinc and zinc alloy surfaces are produced by contacting said surfaces with an aqueous acidic solution of the invention.

## ⑯公開特許公報 (A)

昭54-142141

⑯Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 23 F 7/26識別記号 ⑯日本分類  
102 12 A 41庁内整理番号  
7537-4K⑯公開 昭和54年(1979)11月6日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑯亜鉛表面被覆用の3価クロム溶液

⑯特 願 昭54-41176

⑯出 願 昭54(1979)4月6日

優先権主張 ⑯1978年4月27日 ⑯米国(US)

⑯899543

⑯発明者 クレイグ・ブイ・ビショップ  
アメリカ合衆国オハイオ州4411  
3クリーブランド・ウェスト・  
メイバール・シーティー-3052  
トーマス・ジエー・フォーレイ  
アメリカ合衆国オハイオ州4412  
0シエーカー・ハイツ・リー・  
ロード3299

同

⑯発明者 ジェームス・エム・フランク  
アメリカ合衆国オハイオ州44138オルムステッド・フォールス  
・レーク・オブ・ザ・フォール  
ス26736⑯出願人 アール・オー・ハル・エンド・  
コンパニー・インコーポレーテ  
ッド  
アメリカ合衆国オハイオ州クリ  
ーブランド・ウェスト・セブン  
ティファースト・ストリート32  
03

⑯代理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

## 明細書

1. 発明の名称 亜鉛表面被覆用の3価クロム溶  
液

## 2. 特許請求の範囲

1. 亜鉛又は亜鉛合金の表面を処理する為の水性酸性被覆用溶液において、殆んど唯一の存在するクロムイオンとして3価のクロムと、フッ化物イオンと、硝酸以外の酸と、酸化剤とを含有することを特徴とする被覆用溶液。
2. 特許請求の範囲1記載の被覆用溶液において、酸化剤が無機のヘロゲン化物又は過酸化物であること。
3. 特許請求の範囲1記載の被覆用溶液において、酸が硝酸以外の試酸であること。
4. 特許請求の範囲1記載の被覆用溶液において、酸が硫酸、塩酸、フッ酸、スルフアミン酸、磷酸又は酢酸であること。
5. 特許請求の範囲2記載の被覆用溶液において、酸化剤が過酸化水素又は金属過酸化物であること。

6. 特許請求の範囲4記載の被覆用溶液において、酸が硫酸であること。

7. 特許請求の範囲1記載の被覆用溶液において、3価クロムを水性6価クロム含有溶液の還元により得ること。

8. 特許請求の範囲7記載の被覆用溶液において、還元を1種又は2種以上のアルカリ金属亜硫酸塩又はアルカリ金属重亜硫酸塩を行なうこと。

9. 特許請求の範囲1記載の被覆用溶液において、被覆用溶液がカチオン系水和剤をも含有すること。

10. 亜鉛又は亜鉛合金の表面を処理する為の水性酸性被覆用溶液において、殆んど唯一の存在するクロムイオンとして3価クロムと、フッ化物イオンと、硫酸と、過酸化水素とを含有することを特徴とする被覆用溶液。

11. 亜鉛又は亜鉛合金の表面を処理する為の水性酸性被覆用溶液において、殆んど唯一の存在するクロムイオンとして約0.2~1.0%

の3価クロムイオンと、約0.2～1.0%のフッ化物イオンと、約3～20%の過酸化物と、0～約0.1%のカチオン系水和剤と、溶液pHを約1～4に制御するのに充分な量の硫酸、塩酸、酢酸、スルファミン酸又は磷酸とを含有することを特徴とする被膜用溶液。

12. 特許請求の範囲11記載の酸性被膜用溶液において、酸が硫酸であること。

13. 特許請求の範囲1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11又は12記載の水性酸性被膜用溶液を製造するにあたり、

a) すべての6価クロムを3価のクロムに還元するのに充分な還元剤を用いて6価クロムの水性溶液を還元する段階と、

b) 還元したクロム含有溶液を、硝酸以外の酸及び可溶性フッ化物化合物と混合する段階と、

c) b段階の生成物に酸化剤を添加する段階と

を有することを特徴とする被膜用溶液の製造

19. 特許請求の範囲18記載の方法において、水性酸性溶液を亜鉛又は亜鉛合金の表面に約10～20℃の温度で約5～20秒間施用すること。

20. 特許請求の範囲1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11又は12記載の水性酸性溶液を用いて処理した亜鉛又は亜鉛合金表面を有する金属物品。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は亜鉛又は亜鉛合金の表面を処理する為の3価のクロムを含有する被膜用溶液、特に、3価クロムと、フッ化物イオンと、硝酸以外の酸と、酸化剤とを含有する新規な酸性被膜用溶液に関するものである。本発明はまた、亜鉛又は亜鉛合金の表面上にクロム酸塩被膜を堆積する方法と、クロム酸塩で被膜した亜鉛又は亜鉛合金表面を有する金属物品とともに開するものである。

従来、金属を腐蝕に対して保護するとともに次に施す乾燥力のある有機仕上げ材の付着を良好ならしめる為の基材としても役立つ被膜を生成する目的の為、金属表面上の様々な転化被膜が発表さ

方法。

14. 特許請求の範囲13記載の製造方法において、還元剤がアルカリ金属重亜硫酸塩の混合物であること。

15. 特許請求の範囲13記載の製造方法において、可溶性フッ化物が少くとも1%以上のフッ化水素金属又はフッ化水素アンモニウムであること。

16. 特許請求の範囲13記載の製造方法において、可溶性フッ化物がフッ化水素アンモニウムであること。

17. 特許請求の範囲13記載の製造方法において、b段階の生成物を酸化物として製造し、水を用いて希釈した後、c段階で酸化剤を添加すること。

18. 亜鉛又は亜鉛合金の表面上にクロム酸塩被膜を製造する方法において、前記表面を特許請求の範囲1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11又は12記載の水性酸性溶液と接触させること。

れている。かかる転化被膜は、金属表面と反応して所要の被膜を生成する種々の化学物質の溶液を用いて金属表面を処理することにより施される。昔通用いられる転化被膜組成物の中には、水性磷酸塩溶液と水性クロム酸塩溶液とがある。最も單純な磷酸塩組成物の中には所謂鉄磷酸塩があり、これは例えばアルカリ金属重磷酸塩の溶液を含有するもので、金属表面上で鉄と反応して鉄磷酸塩被膜を生成する。

6価クロム含有酸溶液を用いる処理により、亜鉛及び亜鉛合金の表面を腐蝕に対して保護し得ることも、以前から知られている。亜鉛又は亜鉛合金の表面上の溶液の攻撃は溶液が最初に小量の3価クロムを含有する場合には容易に分かることが開示され、この3価クロムを3価クロムの化合物の添加により又は好ましくは小量の適当な還元剤の添加により導入することが提案された。このような溶液を用いるとき、亜鉛表面では6価クロムの還元により一そろ多量の3価クロムが生成し、従つて3価クロムの濃度は漸次増加し、溶液は最終

的には溶液の劣化が被膜の品質に悪影響を及ぼすようになつたとき廃棄せねばならない。3価クロムと6価クロムの混合物を含有する溶液を記述した特許は、例えば米国特許第3880772号、同第3795549号、同第3553034号、同第3604046号、同第3090710号、同第2911332号及び同第2902392号がある。

クロムが全く3価の状態にある溶液を用いる亜鉛表面の処理は、例えば米国特許第3932195号、同第3647549号、同第3501352号及び同第2559878号に記述されている。3価のクロム溶液も英国特許第1461244号に記述されている。

従来のクロム溶液とこれから得た被膜は、必ずしも亜鉛メフキ産業の要求に応じ得るものではない点で完全に満足できるものではなかつた。クロム含有溶液の重要な必要条件の一つは、亜鉛又は亜鉛合金の表面上に透明乃至淡青色の仕上げを与え得る能力を溶液が有することである。過去には、シアン化物含有溶液からメフキした亜鉛上のこの仕上げ面の造成は、6価クロム化合物を含有する

従来のクロム酸塩を用い、時にはこれと他の種類例えば硝酸塩、フッ化物、硫酸塩等を組合せて用いる比較的容易な処理であつた。然し、アルカリ性の非シアン化物型の亜鉛メフキ溶液の出現に伴ない、クロム酸塩化後の亜鉛の適当な仕上げ面を生成することは困難な処理になつてゐる。通常、これ等の困難は亜鉛光沢剤成分から比較的多量の有機物質が共堆積し包蔵されることによると考えられている。

クロム酸塩化における他の困難な問題は、クロム酸塩化した場合亜鉛板の黒色汚染を生ずるメフキ浴の黒色汚染の問題である。この問題はシアン化物含有浴から酸化されたアルカリ性非シアン化物浴中で発生する。シアン化物浴は通常比較的多量の錯化鉄をフェロシアン化物の形で含有する。浴の遊離シアン化物濃度が略々0になると、これ等のフェロシアン化物は電気分解中に分解し始め、鉄が亜鉛堆積物中に共堆積する。この問題は強力なキレート化剤又は錯化剤を添加剤の一成分として用いる非シアン化物使用亜鉛メフキ浴中にも生

じ得る。この場合の鉄の給源は通常、先行の酸ビククリングタンクからの溶解した鉄の混入(drag-in)からである。鉄による汚染の問題は、処理された部品の非メフキ領域又はメフキタンクの底部に積たわる部品から浴中に溶出し得るのに充分なほどpHが低い酸亜鉛メフキ浴中で最も発生する。黒色汚染の原因に対し通常容認されている説明は、従来のクロム酸塩中に用いる6価クロム化合物が共堆積した鉄と反応して黒色の錯化鉄を生成するという説明である。

6価クロム型溶液の他の欠点は、廃物廃棄の傾向にある。水質汚染問題に対する最近の議論の集中は、クロム酸塩が重要な汚染物質である事実を注目させることとなつた。水質基準を満足するには、廃水を多段階処理工場で処理して排出液からクロム酸塩を除去する必要がある。工程における代表的な段階には、すべての6価クロムを3価クロムに還元する段階と、石灰等を用いて析出させる段階とを含む。この析出は排出液のクロム酸塩含有量を減するが、工程が極めて高価に付

&lt;。

前述のクロム酸塩仕上げの場合に観察される他の問題は、或る種の染料をクロム酸塩被膜上に散布した場合の付着が満足なものでないことであり、特に塗噴霧に曝したときの付着が満足なものでないことがある。

今や本発明者等は、すべての種類の亜鉛板上に、亜鉛表面に対し優れた耐候性を付与する高度に留ましい透明乃至淡青色のクロム酸塩仕上げを、殆んど唯一の存在するクロムイオンとして3価クロムと、フッ化物イオンと、硫酸以外の酸と、酸化剤とを含有する水性酸性被膜用浴液を用いて得られることを見出した。酸として硫酸を用い、酸化剤として過酸化物を用い、浴液が小量のカチオン系水和剤をも含有することが好ましい。3価のクロム溶液は6価クロムの水性溶液を、全ての6価クロムを3価クロムに還元するのに充分な還元剤を用いて還元することにより製造することができる。本発明の水性酸性被膜用浴液は、亜鉛板がシアン化物により堆積されていても又は非シアン化

物質重鉛メツキ浴により堆積されていても、広い操作範囲に亘つてすべての種類の重鉛板上に、満足できる單独浸漬クロム酸塩仕上げを達成することを見出した。本発明の水性酸性被膜用溶液を用いて処理した重鉛又は重鉛合金表面を有する金属物品は、所要の透明乃至淡青色の仕上げを示し、優れた耐候性に特色を有する。

重鉛又は重鉛合金の表面の処理に有用な本発明の水性酸性被膜用溶液は、殆んど唯一の存在するクロムイオンとして3価クロムと、フッ化物イオンと、硝酸以外の酸と、酸化剤との混合物を包含する。3価クロム溶液の給源として、例えば硫酸クロム又は硝酸クロムの溶液を用いることができるが、好適な3価クロム溶液は6価クロム含有水性溶液の還元により製造したものである。6価クロムと一緒に導入される陰イオン又は陽イオンが溶液自体又は被膜された重鉛表面に悪影響を有しない限り、3価クロム溶液の製造にあたり種々の水溶性又は水中分散性の6価クロム給源を用いることができる。使用し得る6価クロム化合物質の例

は、クロム酸( $CrO_3$ )、アルカリ金属クロム酸塩例えばクロム酸ナトリウム及びクロム酸カリウム、アルカリ金属重クロム酸塩例えば重クロム酸ナトリウム及び重クロム酸カリウム等である。

6価クロムを有機及び無機の還元剤を用いて還元する方法は、業界で一般に知られている。例えば米田特許第3063877号及び同第3501352号は、三酸化クロムをアルデヒド及びアルコール例えばホルムアルデヒド及びブチルアルコールを用いて還元する方法を記述している。然し、これ等の特許に従つて用いる還元剤の量は、本発明で必要とする如き6価クロムの完全還元には不充分である。それ故、本発明に用いる還元剤の量は、少くとも6価クロムを3価クロムに完全に還元するのに必要な量である。

好適な無機還元剤の中には、アルカリ金属沃素化物、第一鉄塩、二酸化錫黄と、アルカリ金属重硫酸塩、重硫酸塩及びメタ重硫酸塩(ピロ重硫酸塩)がある。アルカリ金属重硫酸塩、及び特にメタ重硫酸ナトリウム及びメタ重硫酸カリ

リウムは好適である。前述した如く、還元剤は6価クロムを3価クロムに完全に還元するのに充分な量で用いるが、大過剰の重硫酸塩又は重硫酸塩は存在すべきでない。これは最終処理溶液中の重硫酸塩又は重硫酸の存在が処理した金属表面上に赤銅(ブラッシャースト)を生成することが時々ある為である。通常、使用する硫酸塩又は重硫酸塩の量は、6価クロムを3価クロムに完全に還元するのに必要な化学量論的量とするかこれにより1重量%以内の過剰量とすべきである。さらに還元剤が必要の場合には、メタノール又は類似の有機還元剤又は重硫酸塩又は重硫酸塩以外の無機還元剤を用いて還元を完了すべきである。

本発明の被膜用溶液の製造に用い得る3価クロム溶液の好適な製造方法は、英國特許第1461244号に記述されている。6価クロムの給源例えばフレーク状クロム酸を水に溶解し、反応熱を制御するとともに反応混合物を所要温度に維持する為還元剤を過剰に添加する。添加が過度に迅速に進行

すれば冷却を必要とすることがある。

本発明の水性酸性被膜用溶液中のフッ化物イオン給源としては、フッ化物イオンと一緒に導入されるイオンが溶液の仕上り特性に悪影響を有しない限り、任意のフッ化物化合物を用いることができる。金属フッ化物又はフッ化アンモニウムは何れも用いることができる。代表的なフッ化物物質は例えばフッ化水素酸、アルカリ金属フッ化物及びフッ化水素アルカリ金属例えばフッ化ナトリウム、フッ化アンモニウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化水素アンモニウム等である。可能な場合には何時でも大きな水溶性が望ましい為、高度に可溶性のフッ化物例えばフッ化水素ナトリウム又はフッ化水素アンモニウムが好ましい。

本発明の被膜用溶液の製造に用いる酸は、硝酸以外の硫酸又は有機酸である。かかる有機酸は例えばギ酸、酢酸及びプロピオン酸である。有用な酸には硫酸、塩化水素酸、フッ化水素酸、スルファミン酸及び磷酸も含まれる。硫酸は好適な酸である。

本発明の被覆用溶液の製造に用いる酸化剤は、無機ハロゲン化物又は過酸化物である。無機ハロゲン化物は例えばアルカリ金属の臭素酸塩及び塩素酸塩である。酸化剤過酸化物としては過酸化水素、有機過酸化物類例えば尿素過酸化物又は金属過酸化物例えば過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化亜鉛、過酸化ストロンチウム、過酸化バリウム又は二酸化鉛を用いることができる。通常、過酸化水素が被覆用溶液の性質に悪影響を及ぼす外來イオンを全く導入しない為好適である。

本発明の水性酸性被覆用溶液は、少量のカチオン系水和剤をも含有することができる。かかる水和剤の存在は被覆用溶液の安定性を向上し、亜鉛又は亜鉛合金の表面を不動態化することによつてクロム酸塩被覆した表面の腐蝕に対する優れた保護を与えるものと考えられる。本発明の被覆用溶液中に混入するのが好ましいカチオン系水和剤の種類は、例えば脂肪族アミンから誘導されるものを包含し、特にアルマツク・コンベニーから「Armohib 25」、「Armohib 28」及び「Armohib

31」なる総合的商品名で市販されている一連のアミン系陽イオン水和剤を包含する。

本発明の水性酸性被覆用溶液は通常、約0.1～1%好ましくは約0.3～0.7%の3価クロムイオンと、溶液pHを約1～4好ましくは約1～3に下げるのに充分な酸好ましくは硝酸以外の試験とを含有する。本発明の被覆用溶液中に含まれる酸化剤の量は、溶液の大部分のpHよりもpHが大きい亜鉛表面と被覆用溶液との界面で3価クロムを6価クロムに酸化するのに充分な量である。酸化剤の濃度は白色～青色仕上げが好ましい処理した亜鉛板の外観により決定される。

本発明の被覆用溶液を製造する好適な方法の一つは、例えばナトリウム及びカリウムのメタ重亜硫酸塩の混合物を用いてクロム酸を還元することにより、6価クロムから3価クロム溶液を先ず調製し、この3価クロム溶液を所要量のフッ化水素アンモニウム、硫酸及び水と混和する方法である。前述の溶液に酸化剤を添加して本発明の作業用被覆用溶液を生成する。通常、酸化剤は使用直前に

クロム溶液に添加する。亜鉛表面上のクロム酸塩堆積物の品質を制御するのに必要な場合、補足的量の酸化剤を処理溶液に添加することができる。

本発明の水性酸性被覆用溶液の製造を次に例につきさらに詳細に説明する。例中で特記せぬ限り全ての部と多は重量基準である。

#### 例 1

この例の溶液は次の諸成分を次に示す量と順序で混合することにより製造した。

水中で9%のクロム酸と86.3%のメタ重亜硫酸カリウム及び64%のメタ重亜硫酸ナトリウムを反応させることにより生成した1.1%V/VのCr<sup>6+</sup>化合物、

3cc/lの96%硫酸、

3.6%のフッ化水素アンモニウム、

32cc/lのArmohib 25(アクゾナケミカルスから市販の水和剤アミン)の水溶液である0.25%の有機添加剤、及び

2%V/Vの35%過酸化水素。

#### 例 2

過酸化水素の代りに7%の臭素酸ナトリウムを用いたこと以外は、例1と同様の溶液を製造した。

#### 例 3

過酸化水素の代りに10%の塩素酸ナトリウムを用いたこと以外は、例1と同様の溶液を製造した。

#### 例 4

過酸化水素の代りに約7%の過酸化亜鉛を用いたこと以外は、例1と同様の溶液を製造した。

#### 例 5

過酸化水素の代りに20%の過酸化尿素を用いたこと以外は、例1と同様な溶液を製造した。

#### 例 6

次の諸成分を次に示す順序と量で混合することにより溶液を製造した。

クロム(II)硫酸塩の水性溶液中に含有されているような0.5%のCr<sup>6+</sup>、

3cc/lの96%硫酸、

以外は、例1と同様の溶液を製造した。

例 12

有機水和剤を全く溶液中に混入しなかつたこと以外は、例6と同様の溶液を製造した。

例 13

3価クロム給源が酢酸クロム(II)の水溶液の形の約0.5%のクロム(II)であること以外は、例6と同様の溶液を製造した。

本発明方法を用いる被膜操作においては、普通先ず亜鉛表面を化学的手段及び/又は物理的手段を用いて清浄化し、すべての油、ごみ又は酸化物を除去するが、かかる操作は必ずしも常に必要ではない。表面を水で洗浄した後、亜鉛表面を本発明の水性酸性被膜用溶液を用いて処理する。処理は普通使われる技術、例えば噴霧、ブラシかけ、浸漬、ローラー被膜、逆ローラー被膜及び流れ被膜のうちの任意のものを用いることができる。本発明の被膜用組成物は浸漬方法に特に有用である。

施用中の本発明の被膜用溶液のpHは、通常約1~4、好ましくは約1~3である。既に生成し

3.6%のフッ化水素アンモニウム、  
0.25%の例1の有機添加剤、及び  
2%の35%過酸化水素。

この溶液を使用前に約80℃に加熱して、0r<sup>2</sup>  
が確実に適当に水和しているようにした。

例 7

硫酸の代りに4%の過塩素酸を用いたこと以外は、例1と同様の溶液を製造した。

例 8

硫酸の代りに5%の85%過酸化水素を用いたこと以外は、例7と同様の溶液を製造した。

例 9

硫酸の代りに7%のスルファミン酸を用いたこと以外は、例1と同様の溶液を製造した。

例 10

有機添加剤が水中に32%のArmohib 88を含有するものであること以外は、例1と同様の溶液を製造した。

例 11

有機添加剤を全く溶液中に混入しなかつたこと

た3価クロム塩(例えば塩化クロム)から製造した過塩素酸又は或る種の還元剤(例えは二酸化鉄)を用いて4価クロムを還元することにより製造した過塩素酸は、所要範囲内のpHを有する金属清浄化溶液を製造するには過度に酸性のことがある為、過塩素酸即ち処理溶液をアルカリ剤の添加によりpHを調節することが必要な場合がある。かかるアルカリ剤には水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムがある。重亜硫酸塩をクロムの還元剤として用いる場合、蒸留中の析出物又はコロイドの生成を防止するように過塩素酸を希釈して処理溶液を生成する為に用いる水を酸性化する必要がある。溶液のpHの調節用に好適な酸は硫酸である。

金属表面に被膜用溶液を施用する温度は普通約10~20℃であり、約20~35℃が好ましい。施用方法が浸漬又は含浸である場合、浸漬又は含浸の時間は約10~30秒であり、約10秒が好ましい。所要の白色-青色仕上げを得る為にさらに時間が必要なならば、このことは被膜用組成物に1滴又は2滴

以上の成分を補給する必要があることを示す。

クロム酸塩処理に統いて金属表面を水を用いて洗浄することができ、これは普通やはり約40℃以下の温度で行ない、次に乾燥する。乾燥は常温又は高温で、普通約65℃までの温度の空気吹込みにより行なうことができる。

本発明方法により亜鉛表面上に生成する転化被膜は、通常白色-青色の仕上げ面である。金属に魅力的な外観を与えること以外に、本発明のクロム酸塩被膜は優れた耐酸性と塗料付着力とを有する。

次の例は本発明の水性酸性組成物を用いて亜鉛表面を被膜する方法を説明する。

例 14

新たにメッキした亜鉛バニルを例1の溶液中に約15~20秒浸漬し、青色がバニル表面上に出現した。バニルを溶液から取出し、水を用いて洗浄し、常温で2時間乾燥した。乾燥したバニルを5%中性塩噴霧環境で処理した。2時間の処理の終りに、バニルは僅か10~20%の白色腐蝕生成物を示した

に過ぎず、塩噴露環境下で2時間の処理の終りには若干のベキルは未だ白色腐蝕を全く示さなかつた。

被覆用溶液が過酸化水素（酸化剤）を全く含有しないことを除き同一の処理を同じ種類の新たにメフキした亜鉛ベキルについて行ない、処理したベキルを同じ中性塩噴露環境で処理した場合、ベキルは処理2時間の終りに80～100%白色腐蝕を示した。

例 B

被覆用組成物として例12で製造した組成物を用いたことを除き、例Aの処理を繰返した。即ち、有機カチオン系水和剤は組成物中に全く混入しなかつた。このようにして製造したクロム酸塩で被覆された亜鉛ベキルは、塩噴露環境下で白色鋼の生成が僅かに多かつたが、酸化剤を全く混入していない同様な被覆用組成物に比較すると優れた耐蝕性を示した。

上述したように、すべての種類の亜鉛板についてクロム酸塩諸成分の広汎な操作範囲に亘つて、

本発明の被覆用組成物を用いて例A及びBに記した優ましい結果を得ることができる。かくて本発明の被覆用組成物は、アルカリ性の非シアン化物型亜鉛メフキ溶液、アルカリ性のシアン化物亜鉛メフキ溶液及び酸性亜鉛溶液により堆積した亜鉛板に対し有用である。

金属物品を本発明の方法及び組成物により処理した後、塗料、ラッカー、ニス、合成樹脂又はエナメル等の乾燥力のある被覆又は静電堆積した粉末被覆であつても良い有機被覆組成物を施すと好適なことが要々である。使用できる乾燥力のある被覆は例えばアクリル、アルキド、エポキシ、フェノール、メラミン及びポリビニルアルコール等の各樹脂及び塗料である。

乾燥力のある被覆組成物の適用は、任意の普通的技術例えばプラクシ掛け、噴露、浸漬、ローラー被覆、流れ被覆、静電引力又は電気泳動引力により行なうことができる。被覆された金属物品は使用した乾燥力のある被覆組成物に最も適する様式、例えば常温又は高温での空気乾燥、炉内での

焼付け、又は赤外線灯の下での焼付けにより乾燥される。多くの場合、乾燥力のある有機被覆組成物の乾燥した薄膜の厚さは約0.00254～0.254mm（約0.1～10ミル）であり、膜々約0.00762～0.127mm（約0.3～5ミル）である。

以上の説明から明らかかなように、本発明から得られる利点には、工程排出液中の汚染物としての6価クロムの解消と、処理物品の視覚的外観により成分添加の必要を決定し得ることによる制御の容易と、堆積方法の如何に拘らず殆んど全ての種類の亜鉛板上に同じクロム溶液を使用する能力と、仕上げ外観の堅実な再現性と、処理した金属の良好な塗料付着と、良好な耐蝕性とが含まれ、特に被覆用溶液がカチオン系水和剤を含有する場合のこれ等の特質が含まれる。

本発明を特定の例につき説明したが、本発明の広汎な精神と視野を逸脱することなく、種々の変更と修整が可能なこと勿論である。